

T S1/9

1/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015122253 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2003-182776/200318

XRAM Acc No: C03-048170

XRPX Acc No: N03-143802

**Ceramic green sheet manufacturing method, e.g. for multilayer capacitor, involves forming ceramic green sheet with ceramic slurry on separable adhesive layer with electrode pattern**

Patent Assignee: NITTO DENKO CORP (NITL ); HANAI H (HANA-I)

Inventor: HANAI H

Number of Countries: 005 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
US 20020164469	A1	20021107	US 200292966	A	20020305	200318 B
CN 1374668	A	20021016	CN 2002106737	A	20020305	200318
JP 2002254417	A	20020911	JP 200159908	A	20010305	200318
JP 2002361617	A	20021218	JP 2001174116	A	20010608	200318
JP 2002361618	A	20021218	JP 2001174173	A	20010608	200318
KR 2002071470	A	20020912	KR 200211521	A	20020305	200318
TW 543052	A	20030721	TW 2002103913	A	20020304	200406
US 6773533	B2	20040810	US 200292966	A	20020305	200453

Priority Applications (No Type Date): JP 2001174173 A 20010608; JP 200159908 A 20010305; JP 2001174116 A 20010608

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
US 20020164469	A1		11	B32B-003/00	
CN 1374668	A			H01G-004/30	
JP 2002254417	A		7	B28B-001/30	
JP 2002361617	A		7	B28B-001/30	
JP 2002361618	A		7	B28B-001/30	
KR 2002071470	A			H01G-004/12	
TW 543052	A			H01G-004/12	
US 6773533	B2			B32B-007/06	

Abstract (Basic): US 20020164469 A1

NOVELTY - A predetermined electrode pattern is formed on a separable adhesive layer (1b) on one side of a base film (1a) in a carrier sheet (1). The adhesive layer is separated by heating or curing by ultraviolet irradiation. A ceramic green sheet (2) with a ceramic slurry, is formed on the separable adhesive layer with the electrode pattern.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

- (1) Multilayer ceramic electronic component manufacturing method;
- (2) Carrier sheet; and
- (3) Multilayer ceramic electronic component.

USE - For manufacturing ceramic green sheet for multilayer ceramic electronic component e.g. capacitor.

ADVANTAGE - The carrier sheet is easily separated after formation of the ceramic green sheet. The ceramic sheet with high accuracy, is efficiently manufactured.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows a sectional view of the ceramic green sheet.

Carrier sheet (1)

Base film (1a)

Separable adhesive layer (1b)

Ceramic green sheet (2)

pp; 11 DwgNo 5a/5

Title Terms: CERAMIC; GREEN; SHEET; MANUFACTURE; METHOD; MULTILAYER;  
CAPACITOR; FORMING; CERAMIC; GREEN; SHEET; CERAMIC; SLURRY; SEPARATE;  
ADHESIVE; LAYER; ELECTRODE; PATTERN

Derwent Class: A85; L03; P73; V01; V04

International Patent Class (Main): B28B-001/30; B32B-003/00; B32B-007/06;  
H01G-004/12; H01G-004/30

International Patent Class (Additional): B32B-007/12; B32B-027/16;  
B32B-031/28; C04B-035/622; H01F-041/00; H01G-013/00

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-E01; L04-C06; L04-C11C

Manual Codes (EPI/S-X): V01-B04A3C; V01-B04B; V04-Q04; V04-R05A1; V04-R07P

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; P0000; S9999 S1309-R; L9999 L2391; L9999 L2073; M9999 M2073;  
K9869 K9847 K9790

\*002\* 018; ND01; ND07; N9999 N5721-R; N9999 N6177-R; K9494 K9483; K9676-R  
; N9999 N7294; Q9999 Q7330-R; N9999 N6086; B9999 B5334 B5298 B5276

\*003\* 018; A999 A260-R; S9999 S1456-R

?

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01G 4/30

H01G 4/12 H01F 41/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02106737.6

[43]公开日 2002 年 10 月 16 日

[11]公开号 CN 1374668A

[22] 申请日 2002.3.5 [21] 申请号 02106737.6

### [30] 优先权

[32]2001.3.5 [33]JP[31]2001-059908

[32]2001.6.8 [33]JP[31]2001-174116

[32] 2001. 6. 8    [33] JP [31] 2001 - 174173

[71] 申请人 日东电工株式会社

**地址** 日本国大阪府

[72]发明人 花井启臣

**[74] 专利代理机构** 中科专利商标代理有限责任公司

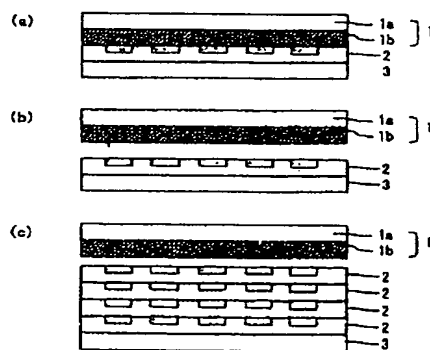
代理人 陈瑞丰

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 未加工陶瓷片、多层陶瓷电子元件的制造方法及未加工陶瓷片的载片

**[57]摘要**

一种未加工陶瓷片的制造方法,包括:在载片的通过加热可分离的胶粘剂层或者通过紫外固化可分离的胶粘剂层上形成预定的电极图案,其中载片在基膜的一侧上包括可分离的胶粘剂层,用陶瓷浆料在其上形成有电极图案的可分离的胶粘剂层上形成未加工陶瓷片。可以良好的图案形成精确性形成所得的未加工陶瓷片中的电极,在形成未加工陶瓷片之后,容易分离载片。



ISSN 1008-4274

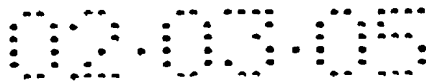
知识产权出版社出版

9. 一种未加工陶瓷片的载片，用于权利要求 1-7 任一项所述的未加工陶瓷片制造方法中，或者用于权利要求 8 的多层陶瓷电子元件制造

02.03.05

方法中，包括基膜一侧上的通过加热可分离的胶粘剂层或者通过紫外固化可分离的胶粘剂层。

10. 一种由权利要求 8 的多层陶瓷电子元件制造方法所制得的多层陶瓷电子元件。



## 说明书

---

### 未加工陶瓷片、多层陶瓷电子元件的制造方法 及未加工陶瓷片的载片

#### 技术领域

本发明涉及一种未加工陶瓷片的制造方法。另外，本发明涉及一种多层陶瓷电子元件的制造方法，包括上述未加工陶瓷片之层压体的制造工艺，还涉及在未加工陶瓷片制造方法中所用未加工陶瓷片的载片。另外，本发明涉及利用上述多层陶瓷电子元件制造方法制造的多层陶瓷电子元件。

#### 背景技术

作为多层陶瓷电容器或电感器的多层陶瓷电子元件，是将其上制备有内电极(因为内部需要电极)之预定数量的未加工陶瓷片层压而制成的。然后，加热烘焙，并在边缘部分加给外电极。特别是多层陶瓷电容器等里面，因为非常需要小型化和高性能，所以需要在有限的厚度内增加上述未加工陶瓷片层的数量。因此，为了增加层的数量，应将未加工陶瓷片制得更薄。

作为未加工陶瓷片的层压方法，可以在未加工陶瓷片上已经形成用作内电极的电极图案之后，层压预定数量的未加工陶瓷片。但是，由于这种方法要有将电极印在未加工陶瓷片上的工艺，于是，因所形成电极的厚度而产生凸出的部分，然后随着层压层数量的增加，使这种厚度被累积起来。结果，就有可能导致未加工陶瓷片之间的移位等，而且也就不能得到具有预期之精确度的叠层。另外在层压之后，在高压下对未加工陶瓷片进行按压，以获得更好的整体性。在这种情况下，在存在电极的部分和不存在电极的部分之间可能产生压力差，因而导致分离、产率降低的可能性极高，并可能导致缺陷。

为了解决上述未加工陶瓷片层压方法的问题，提出这样一种方法，

其中重复进行操作，即在载片上形成用作内电极的电极图案之后，用陶瓷浆料形成未加工陶瓷片，然后将所获得的未加工陶瓷片层压在其它未加工陶瓷片上(JP6-61090A 等)。在用这样的方法获得的未加工陶瓷片中，由于电极是嵌入在内部的，所述未加工的片不具有电极所导致的凸出部分，可以获得形成理想的层压和薄膜。另外，在层压之后的按压加工中不会产生压力不均匀，可以以更高的产率实现更好的整体性，可以通过高度多层层压而获得更好的性能。

在上述未加工陶瓷片的制造方法中，由于是在最后被分开的载片上形成未加工陶瓷片，因此需要这种载片具有可分离性能，它可以容易地与所得到的未加工陶瓷片相分离。另外，在载片中，必须确保图案形成的精确性，从而当形成用作内电极的电极图案时不会发生电极之间的移位。但是在传统的用于未加工陶瓷片的载片中，还没有任何满足上述需要的实例。

## 发明内容

本发明的目的在于提供一种制造未加工陶瓷片的方法，其中可以以良好的图案形成准确性来形成电极，在未加工陶瓷片形成之后，可以容易地分离载片。也就是说，本发明的目的是提供以高度的精确性有效制造其中嵌有内电极的未加工陶瓷片的方法。

本发明的另一目的是提供一种通过层压上述未加工陶瓷片制造方法所制成的未加工陶瓷片而制造多层陶瓷电子元件的方法，还提供由该制造方法制造的多层陶瓷电子元件。

本发明的再一目的是提供一种未加工陶瓷片所用的载片，用于上述未加工陶瓷片制造方法和多层陶瓷电子元件的制造方法。

为实现上述目的，经过专心和反复的验证，本发明人发现，通过采用以下用于未加工陶瓷片的载片的方法可以实现上述目的，由此完成本发明。

本发明涉及一种制造未加工陶瓷片的方法，包括以下步骤：

在载片的经加热或者经紫外固化而可以分离的胶粘剂层上形成预定的电极图案，其中所述载片在基底膜的一侧上包括该可分离的胶粘

剂层，

用陶瓷浆料在其上形成有电极图案的可分离胶粘剂层上形成未加工陶瓷片。

在上述本发明未加工陶瓷片的制造方法中，所用的载片具有经加热或者经紫外固化而可分离的胶粘剂层，代替通过硅酮处理等而进行分离处理的膜，以提供载片的可分离性能。

上述载片的经加热可分离的胶粘剂层在加热时容易失去粘性，而形成可分离性。因此在未加工陶瓷片形成或层压之后，通过加热容易分离未加工陶瓷片和载片。另外，通过加热可分离的胶粘剂层显示出一定的粘性，从而在加以陶瓷浆料形成未加工陶瓷片的工艺中，在加以该层时，可确保可润湿性。因此可以制成在载片侧以优异的图案形成精确性形成有电极图案的未加工片，而不会损坏所形成的内电极图案的位置的图案形成精确性。

在上述未加工陶瓷片的制造方法中，优选的方法是载片的通过加热可分离的胶粘剂层在加热时发泡，易于进行分离。当通过加热可分离的胶粘剂层被加热而发泡时，使载片与未加工陶瓷片之间的粘和面积减少，从而使粘和强度减弱，结果可以容易地分离载片与未加工陶瓷片。作为在这种载片中经加热可分离的胶粘剂层，比如可以使用在胶粘剂层中含有可热膨胀的微细颗粒的结构类型。

另外，在上述未加工陶瓷片的制造方法，优选的是，其中通过加热形成可分离的胶粘剂层的胶粘剂在 23℃至 150℃下的动态弹性模量是  $5 \times 10^3$  至  $1 \times 10^6$  Pa。

为了能以优异的图案形成精确性形成内电极，并且在制造未加工陶瓷片后使它在加热时能够易于分离，在载片上能形成经加热可分离的胶粘剂层的胶粘剂首选具有上述范围动态弹性模量的高弹性聚合物。当上述动态弹性模量较低时，经加热可分离的胶粘剂层中所含有的可热膨胀的微细颗粒就流动，于是，所述微细颗粒就不足以经加热发泡有效地减小粘和面积，进而导致载片分离困难的倾向。因此上述动态弹性模量不小于  $5 \times 10^3$  Pa，最好不小于  $5 \times 10^4$  Pa。另一方面，如果上述动态弹性模量较高，就会有电极移位错误的倾向，而且在用导

电糊料印制电极之后涂布陶瓷浆料时，有损坏图案形成精确性的倾向。另外，当通过金属箔转印方法(除去和印制)形成电极时，如果上述动态弹性模量较高，转印质量就不会好，结果就有不再能获得精确电极图案的倾向。因此最好将上述动态弹性模量控制为不大于  $1 \times 10^6 \text{Pa}$ ，不大于  $8 \times 10^5 \text{Pa}$  更好。另外，上述动态弹性模量采用的是使用动态粘弹性测量设备 Rheometrics ARES 分光计(频率 1Hz、样品厚度 2mm、压力负载 100g)的测量值。

另外，作为上述载片上经加热可分离的胶粘剂层，适合使用比如胶粘剂层中含有侧链结晶型树脂。侧链结晶树脂表示其中侧链在不小于一定温度时结晶的树脂。

在上述未加工陶瓷片的制造方法中，在普通温度下( $23^\circ\text{C}$ )，通过加热可分离的胶粘剂层对不锈钢的粘和强度最好大于  $0.1\text{N}/20\text{mm}$ ，而当加热时，不大于  $0.1\text{N}/20\text{mm}$ 。可分离的胶粘剂层使粘性在加热时降低，并使得分离变容易。为了在载片上形成电极时不会发生印刷移位，并且在通过金属箔转印(除去和印制)形成电极时不致有不好的转印，但为了以优异的准确性获得电极图案，则最好使通过加热可分离的胶粘剂层的粘和强度在通常温度下( $23^\circ\text{C}$ )大于  $0.1\text{N}/20\text{mm}$ ，并且最好是不小于  $0.2\text{N}/20\text{mm}$ 。另外，加热时，胶粘剂层的粘和强度最好被控制在不大于  $0.1\text{N}/20\text{mm}$ ，不大于  $0.05\text{N}/20\text{mm}$  尤好。所述粘和强度表示按普通粘和强度测量方法(JIS C 2107)对不锈钢板(SUS304BA)的粘和强度(测量条件：宽度 20mm，负载 2Kg)。

上述通过紫外固化可分离的胶粘剂层具有被紫外辐射固化而形成三维交联的特性。这种通过紫外固化可分离的胶粘剂层容易因紫外辐射而失去粘性，并形成可分离性能。当形成或层压未加工陶瓷片之后进行紫外辐射时，所述未加工陶瓷片和载片可以容易地被彼此分开。另外，通过紫外固化可分离的胶粘剂层显示出一定的粘性，因此，在把陶瓷浆料加给形成未加工陶瓷片的工艺中，能确保加给时的可润湿性。因此，就可以制造出所述的未加工片，其中以优异的图案形成精确性在载片侧形成电极图案，而不会降低要形成的内电极的位置精确性。

在上述未加工陶瓷片的制造方法中，在普通温度下(23℃)，通过紫外固化可分离的胶粘剂层对不锈钢的粘和强度在紫外辐射前最好大于 0.1N/20mm，经紫外辐射后则不大于 0.1N/20mm。经紫外固化可分离的胶粘剂层表示通过紫外辐射损失粘性而使分离容易的胶粘剂层。为了在载片上形成电极时不发生印刷移位，并且当通过金属箔转印(除去和印刷)形成电极时不会有不好的转印，但为了以优异的准确性获得电极图案，则在普通温度下(23℃)，经紫外固化可分离的胶粘剂层的粘和强度最好是在紫外辐射前大于 0.1N/20mm，不小于 0.15N/20mm 更好，而不小于 0.2N/20mm 尤好。而在紫外辐射之后，胶粘剂层的粘和强度最好被控制在不大于 0.1N/20mm，不大于 0.05N/20mm 更好。所述粘和强度表示按普通粘和强度测量方法(JIS C 2107)对不锈钢板(SUS304BA)的粘和强度(测量条件：宽度 20mm，负载 2Kg)。

本发明还涉及一种多层陶瓷电子元件的制造方法，包括以下步骤：

在以上所述方法制造未加工陶瓷片之后，将一个未加工陶瓷片层压到其它未加工陶瓷片上，

通过加热或紫外辐射，使载片与未加工陶瓷片分离开。

通过加热或紫外辐射，可以容易地使以上述方法制造的未加工陶瓷片从载片上被释放，并与之分离开；另外，在未加工陶瓷片的层压体中可以获得高的精确性和准确性，而不会有电极的任何移位。特别是，在制造层数超过 100 层的特多层陶瓷电容器中，可获得优异的效果。

另外，本发明还涉及一种用于未加工陶瓷片的载片，用于上述未加工陶瓷片制造方法和多层陶瓷电子元件的制造方法，它包括一层胶粘剂层，该胶粘剂层在基底膜的一侧上面，通过加热或者通过紫外固化可以分离。

采用这种用于未加工陶瓷片的载片，可以形成具有良好图案形成精确性的内电极，并且，载片容易与未加工陶瓷片分离，因此可以有效地制造未加工陶瓷片、它的层压体及多层陶瓷电子元件。

另外，本发明涉及采用上述多层陶瓷电子元件制造方法制成的多层陶瓷电子元件。

## 附图说明

图 1 表示未加工陶瓷片所用载片的截面图；

图 2 表示在未加工陶瓷片所用载片上形成的内电极的截面图；

图 3 表示在未加工陶瓷片所用载片上形成的未加工陶瓷片的截面图；

图 4(a) 和 (b) 表示未加工陶瓷片层压体的截面图，其中未加工陶瓷片和载片分开制造；

图 5(a)-(c) 表示未加工陶瓷片层压体的截面图，其中未加工陶瓷片和载片分开制造。

## 具体实施方式

以下参考附图，详细说明本发明的优选实施方案。图 1 表示未加工陶瓷片所用的载片，在基膜 1a 的一侧具有可以分离的胶粘剂层 1b。所述可分离的胶粘剂层 1b 是通过加热或者通过紫外固化可分离的胶粘剂层。

可以用任何塑料膜作为载片 1 之基片的基膜 1a，没有任何限制，通常优选是聚酯膜。至于其它的塑料膜，可以使用比如具有耐热性的膜，如聚酰亚胺膜、聚甲基戊烯、聚萘二甲酸乙二醇酯以及聚萘二甲酸丁二醇酯。另外作为基膜 1a，也可以不用塑料膜而使用纸基片、金属箔以及这些的复合膜。基膜 1a 的厚度通常是 10-200 微米。另外，当可分离的胶粘剂层 1b 是经紫外固化可分离的胶粘剂层时，由于进行紫外辐射，因此使用光学透明膜作为是载片 1 之基片的基膜 1a。

作为可分离胶粘剂层 1b 的形成材料，通常使用含具有一定粘性之基质聚合物的胶粘剂，从而可以固定所形成的电极图案。

作为上述基质聚合物，比如可以是天然橡胶、合成橡胶、丙烯酸类衍生的聚合物等。另外作为丙烯酸类衍生的聚合物，可以使用以下化合物共聚得到的聚合物，即作为主要成分的丙烯酸烷基酯和 / 或甲基丙烯酸烷基酯（具有 1-20 个碳原子的烷基，比如可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、2-乙基己基、异辛基、异壬基、异癸基、十二烷

基、月桂基、十三烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基)和共聚单体共聚,所述共聚单体,比如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、N-羟甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸甘油酯、醋酸乙烯酯、苯乙烯、异丙烯、丁二烯、异丙烯、乙烯醚。当可分离胶粘剂层 1b 是经紫外固化可分离的胶粘剂层时,上述基质聚合物可以是具有可光聚合的碳碳双键的聚合物。

另外,除基质聚合物外,也适合于向上述胶粘剂中加入交联剂。交联剂的示例是,比如聚异氰酸酯化合物、环氧化合物、氮丙啶化合物、三聚氰胺衍生物、金属盐衍生物、金属螯合衍生物、胺基树脂衍生物以及硫化剂,比如可以是过氧化物。

根据可分离胶粘剂层 1b 的类型选择交联剂的类型,并调整用量等,可以控制在加热前和加热后的粘和强度或紫外辐射前和紫外辐射后的粘和强度,而使它们在上述范围内。通常,相对于 100 重量份的基质聚合物,首选使用交联剂为 0.1-10 重量份,最好是 1-5 重量份。

另外,通常使用添加剂,如按照需要向形成胶粘剂层的胶粘剂中加入各种熟知的增粘剂、抗氧剂、填料以及着色剂。

可以在胶粘剂中加入可热膨胀的微细颗粒,以便在将经加热可分离的胶粘剂层作为上述可分离的胶粘剂层 1b 的情况下,在加热时提供可分离性。

可热膨胀的微细颗粒的平均直径首选为 1-25 微米。如果颗粒的平均直径小,则通过加热得以分离所需要的粘和面积的减小就可能不充足。另外,使用具有超大平均直径的颗粒降低了用所加给的陶瓷浆料形成的未加工片 2 的表面平整性和平滑度等,而导致可能的缺陷。颗粒的平均直径最好约为 5-15 微米,特别优选的是约为 10 微米。作为可热膨胀的微细颗粒,可以使用加热可膨胀的材料,而没有特别的限制,并且可以是通常经原位聚合而密封的适合热可膨胀微胶囊等,采用了共聚物的壳套,如偏氯乙烯和丙烯腈以,及具有低沸点的适合气体发泡组分,例如丁烷、丙烷和戊烷。受热可膨胀的微胶囊也有其优点,例如优异的分散性和与上述胶粘剂的混合性。作为市售的受热可

膨胀的微胶囊，比如可以是 Microsphere(商标名：Matsumoto Yushi-Seiyaku 公司制造)。

可以根据上述胶粘剂类型将上述胶粘剂中的热可膨胀的微细颗粒(热可膨胀的微胶囊)的含量适当确定为：使粘和强度降低至上述载片 1 易于分离的程度的量。通常相对于 100 重量份的基质聚合物，用量是约 1-100 重量份，最好是 5-50 重量份，10-40 重量份更好。

含有热可膨胀微细颗粒的经加热可分离的胶粘剂层(在加给和干燥后)的厚度并无特别的限制，通常约是 5-150 微米，约 20-80 微米更好。

当以经加热可分离的胶粘剂层用作上述可分离的胶粘剂层 1b 时，例如，可将侧链结晶树脂作为胶粘剂而混合，以在加热时形成可分离性能。

作为侧链结晶树脂，主要成分可以是比如：丙烯酸烷基酯和 / 或甲基丙烯酸烷基酯(具有不少于 16 个碳原子并优选是 16-20 个碳原子的烷基，作为这种类型的例子，可以是十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等)。也可以被引入到作为共聚成分的丙烯酸类衍生的聚合物中的化合物可以被引入到上述化合物中，如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、N-羟甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸甘油酯、醋酸乙烯酯、苯乙烯、异丙烯、丁二烯、异丙烯、乙烯醚等。

可以根据上述胶粘剂类型，适当地确定侧链结晶树脂相对于上述胶粘剂的含量，来满足如下条件，也就是经加热可分离的胶粘剂层在通常温度显示出胶粘剂中的粘性，而侧链结晶树脂因加热进行结晶而损失粘性，从而使粘和强度降低至上述载片 1 易于分离的程度。通常(胶粘剂)：(侧链结晶树脂)的固体重量份数比例约为 95：5 至 70：30，优选为约 90：10 至 80：20。

其中对含有侧链结晶树脂的通过加热可分离的胶粘剂层(加给并干燥后)的厚度没有特别的限制，通常是约 5-150 微米，最好是 20-80 微米。

在上述通过加热可分离的胶粘剂层中，可以同时使用侧链结晶树

脂和热可膨胀的微细颗粒，以提高可分离性。

当把通过紫外固化可分离的胶粘剂层用作上述可分离的胶粘剂层 1b 时，分子中至少有两种可光聚合的碳碳双键的小分子化合物（下称光可聚合化合物）在以紫外光固化时显示了可分离性能，并且在该胶粘剂中加入可光聚合引发剂来在加热时能够显示可分离性能。

光可聚合化合物的分子量通常不大于 10000，最好是不大于 5000，从而可在紫外辐射下有效地形成通过紫外固化可分离的胶粘剂层的交联网络。分子中光可聚合的碳碳双键的数量首选是大约 2-6 个。作为特别优选的光可聚合化合物，可以是比如三甲基丙烷三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯、季戊四醇单羟基三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯等。可以单独使用一种光可聚合化合物，也可以两种或多种结合使用。

相对于上述 100 重量份的基质聚合物，光可聚合化合物的用量通常约为 1-100 重量份，最好是 5-50 重量份。当光可聚合化合物的用量不足时，在紫外光辐射下，就不能充分形成通过紫外固化可分离的胶粘剂层的交联网络，则粘和强度降低的就少，这导致难于与载片 1 分离。另一方面，如果用得过量，会导致比如光聚合引发剂残留的问题。

作为光聚合引发剂的示例，可以是异丙基苯偶姻醚，异丁基苯偶姻醚、二苯甲酮、氯代噻吨酮、十二烷基噻吨酮、二甲基噻吨酮、二乙基噻吨酮、苯乙酮二乙基缩醛、苯甲基二甲基缩醛、 $\alpha$ -羟基环己基苯基酮、2-羟甲基苯基丙烷等。可以单独使用一种光可聚合引发剂，也可以两种或多种结合使用。

相对于上述 100 重量份的基质聚合物，光可聚合引发剂的用量通常约为 0.1-5 重量份，最好是 0.5-2 重量份。当光可聚合引发剂的用量不足时，就不能充分形成在紫外辐射下交联网络，就会导致难于与载片 1 分离。另一方面，如果用得过量，会导致比如光聚合引发剂残留的问题。另外，如果需要，可以一起使用胺化合物来作为光聚合的促进剂，如三乙胺和四乙基戊胺二甲基胺乙醇。

对通过紫外固化可分离的胶粘剂层（加给并干燥后）的厚度没有特



别的限制，通常约为 1-150 微米，最好是大约 5-15 微米。

可以将侧链结晶树脂和热可膨胀的微细颗粒混入到通过紫外固化可分离的胶粘剂层中，以提高可分离性。

在本发明的载片 1 中，在基膜 1a 上形成带有一定粘性的可分离的胶粘剂层 1b(通过加热可分离的胶粘剂层，或通过紫外固化可分离的胶粘剂层)。对制备方法并无特别限制，首选适用的方法是，比如在基膜上直接加给上述胶粘剂以在其上形成可分离胶粘剂层 1b 的方法；在加给上述胶粘剂之后，在容易分离的分离片(是经过分离处理的膜)上形成可分离的胶粘剂层 1b，然后将该膜转移至基膜 1a 上的方法。

作为本发明的未加工陶瓷片的制造方法，采用以下的方法：首先，如图 2 所示，在上述载片 1 上形成的可分离胶粘剂层 1b 上已经形成预定的电极图案 2a 之后，如图 3 所示，在其中形成所需要的电极图案 2a 的可分离胶粘剂层 1b 顶部加给陶瓷浆料，以覆盖电极图案 2a，然后干燥，以形成陶瓷粘合剂层 2b。

并未特别限制电极图案 2a 的形成方法，可以提出的方法例如是印制形成内电极的导电糊。作为导电糊，可以是主要由钯合金或镍制成的导电糊，可以用丝网印刷方法来印制。最好将电极图案 2a 的厚度选得尽可能薄。理想的是将干燥后的厚度控制在 1-1.5 微米之间。另外，作为电极图案 2a 的形成方法，可以采用的方法是利用载片 1 的可分离胶粘剂层 1b 的粘性来转移形成有图案的箔金属。为了仍然能够获得更薄的电极图案 2a，可以采用图案镀覆方法或图案蒸发涂布方法。

作为形成陶瓷粘合剂层 2b 的陶瓷浆料，可以使用用稀释溶剂调节过其粘度并含有陶瓷原材料粉末例如钛酸钡和钛酸钙以及有机粘合剂的浆料。作为陶瓷浆料的施加方法，可以采用通常的片形成方法，例如刮刀方法和反转涂布方法等。干燥后的未加工陶瓷片 2 的厚度最好约为 2-5 微米，并且均匀进行涂布，从而干燥后的厚度可以在上述范围内。

另外，当所述可分离的胶粘剂层 1b 是含有可热膨胀的微细颗粒的、通过加热可分离的胶粘剂层时，陶瓷浆料的干燥温度首选是：经

加热可分离的胶粘剂层中的热可膨胀颗粒不会在干燥时因加热而膨胀的温度，并且溶剂在该温度下最好被干燥。通常，这种干燥温度最好不大于  $80^{\circ}\text{C}$ 。

当可分离的胶粘剂层 1b 是其中含有侧链结晶树脂的通过加热可分离的胶粘剂层时，陶瓷浆料的干燥温度约为  $100^{\circ}\text{C}$ 。在这种情况下，即使有热量作用在载片 1，而且经加热可分离的胶粘剂层的粘性一旦损失时，但如果采用将陶瓷浆料加给经分离处理而且没有胶粘剂的分离片上，然后再干燥，也不会发生任何的制造问题。再次将未加工陶瓷片 2 的温度调整至不大于预定温度的温度。通过加热可分离的胶粘剂层就再次显示出粘性。

当可分离的胶粘剂层 1b 是通过紫外固化可分离的胶粘剂层时，首选在不大于约  $100^{\circ}\text{C}$  的温度下干燥溶剂，从而在陶瓷浆料干燥温度下提供的热量不会使载片 1 中的通过紫外固化可分离的胶粘剂层固化。

按这种方式，如图 3 所示那样，可以形成两面都是平整光滑的未加工陶瓷片 2，在这两侧上，金属图案 2a 形成的内电极在载片 1 的可分离的胶粘剂层上具有预定图案。由于未加工陶瓷片 2 连同电极 2a 与载片 1 分开，就不会因为电极 2a 而形成任何突出部分。通过低压下的按压，可以实现极为多的叠层，并且很容易进行叠加而不致受叠层厚度的影响，因为未加工陶瓷片 2 具有预定的厚度，并且在平整和光滑的面之间形成叠层。

如图 4 或 5 所示，在图 3 所示的载片 1 上面形成的未加工陶瓷片被层压在其它的未加工陶瓷片上，形成未加工陶瓷片层压体。然后在经热处理或紫外辐射处理之后，载片 1 与未加工陶瓷片 2 分开。可以使用常规的设备进行加热或紫外辐射。

例如图 4(a) 所示，可以采用的方法是：在通过加热处理或紫外辐射处理使载片 1 与未加工陶瓷片 2 分开之后，只有未加工陶瓷片 2 被结合在一起，并且再如图 4(b) 所示那样，逐一层压未加工陶瓷片 2。在图 4(b) 中，在用作基片的未加工陶瓷片 3 上，首先层压一个未加工陶瓷片 2，然后逐一层压下一个未加工陶瓷片 2。

尽管对释放和分离载片 1 时的加热温度并无特别限制，但是，它

通常约是 90-150℃。尽管对释放和分离载片 1 时的紫外辐射量也没有特别的限制，但是它通常约是 50-1000mJ/cm<sup>2</sup>。

另外，可以提出的方法是：在作为基片的未加工陶瓷片 3 上堆积未加工陶瓷片 2，然后使该层压体被加压和加热（进而紫外辐射）而粘结，由此，载片 1 被分离，同时未加工陶瓷片 2 被转移和层压，如图 5(b) 和 (c) 所示。然后连续重复这种操作；使电极图案以足够的精确度而被定位，再经过加压和加热而重复地粘结，如此层压未加工陶瓷片 2。尽管对加压和加热粘结的条件没有特别的限制，通常采用 20-50℃ 和  $1 \times 10^5$  至  $1 \times 10^8$  Pa 的条件。

当上述未加工陶瓷片 2 被层压时，可以按照以下方式控制层压时的叠加精确性，即在以足够的精度预先由载片 1 穿孔使未加工陶瓷片 2 结束之后，再顺次进行载片 1 的层压和分离。

按以下的工序处理上述未加工陶瓷片层压体，即层压体被切割和削碎、烘焙碎片、给碎片形成外部电极，如此制成电子零件，如多层陶瓷电容器。

## 实例

以下通过实例说明本发明，但本发明并不限于这些实例。另外每个实例中的份数和“%”分别表示重量份数和重量百分比。

### 实例 1

向 100 份聚合物（由固体含量为 40% 的甲苯溶液转换而来）中加入 5 份异氰酸酯衍生的交联剂，其中聚合物包括 50 份丙烯酸乙酯、50 份丙烯酸丁酯、1 份丙烯酸 2-羟乙酯共聚得到的共聚物，制备其交联后，将动态弹性模量调整至  $5 \times 10^5$  Pa 的弹性体（溶液）。将 30 份颗粒平均直径为 15 微米的热可膨胀微细颗粒（Matsumoto Yushi-Seiyaku 公司制造，Matsumoto Microsphere F-50D）分散并混合入 100 份上述弹性体（固体）中，如此制得通过加热可分离的胶粘剂。将这种通过加热可分离的胶粘剂加于聚脂膜上，厚度为 50 微米，然后干燥，制成带有厚度为 50 微米的通过加热可分离的胶粘剂层的载片。

### 比较例 1

在比较例 1 中，按照实例 1 来制造载片，但是不在胶粘剂中加入热可膨胀的微细颗粒。

#### (粘和强度测试)

测试实例 1 或比较例 1 所得载片在常温(23℃)下的粘和强度(N/20mm)和加热后的粘和强度(N/20mm)。所述粘和强度表示对不锈钢板(SUS 304BA)的粘和强度。所述加热后的粘和强度表示在载片粘结在不锈钢板上并在 130℃加热炉中加热 3 分钟后的粘和强度。结果如表 1 所示。

表 1

	实例 1	比较例 1
常温下的粘和强度 (N/20mm)	2	3.5
加热后的粘和强度 (N/20mm)	0	3.8

测试条件：宽度 20mm，负载 2Kg。

### 实例 2

向 100 份聚合物(由固体含量为 40%的甲苯溶液转换而来)中加入 5 份异氰酸酯衍生的交联剂(NIPPON POLYURETHANE 公司制造的 Collonate L)，其中聚合物包括 50 份丙烯酸乙酯、50 份丙烯酸丁酯、1 份丙烯酸 2-羟乙酯共聚得到的共聚物，制成胶粘剂(溶液)。向 100 份上述胶粘剂(固体)中加入 5 份丙烯酸和 100 份丙烯酸十八烷基酯共聚得到 20 份聚合物(由固体含量 30%的甲苯溶液转换而来)，制成通过加热可分离的胶粘剂。用涂布器将这种通过加热可分离的胶粘剂涂布于聚脂膜(25 微米)上，使干燥后的胶粘剂层的厚度是 5 微米，然后用热风干燥器在 130℃条件下干燥 3 分钟，得到所需要的载片。

## 比较例 2

向 100 份聚合物(由固体含量为 40%的甲苯溶液转换而来)中加入 8 份异氰酸酯衍生的交联剂(NIPPON POLYURETHANE 公司制造的 Collonate L), 其中聚合物包括 50 份丙烯酸乙酯、50 份丙烯酸丁酯、1 份丙烯酸 2-羟乙酯共聚得到的共聚物, 制成胶粘剂(溶液)。用涂布器将这胶粘剂涂布于聚脂膜(25 微米)上, 使干燥后的胶粘剂层的厚度是 5 微米, 然后用热风干燥器在 130℃下干燥 3 分钟, 得到所需要的载片。

## 比较例 3

向 100 份聚合物(由固体含量为 40%的甲苯溶液转换而来)中加入 5 份异氰酸酯衍生的交联剂(NIPPON POLYURETHANE 公司制造的 Collonate L), 其中聚合物包括 50 份丙烯酸乙酯、50 份丙烯酸丁酯、5 份丙烯酸 2-羟乙酯共聚得到的共聚物, 制成胶粘剂(溶液)。用涂布器将这种胶粘剂涂布于聚脂膜(25 微米), 使干燥后的胶粘剂层的厚度是 5 微米, 然后用热风干燥器在 130℃下干燥 3 分钟, 得到所需要的载片。

## (粘和强度测试)

测试上述实例或比较例中所得载片在常温(23℃)下的粘和强度(N/20mm)以及加热后的粘和强度(N/20mm)。所述粘和强度表示对不锈钢板(SUS 304BA)的粘和强度。所述加热后的粘和强度表示载片粘结于不锈钢板后在 100℃测试温度下的粘和强度。结果如表 2 所示。

表 2

	实例 2	比较例 2	比较例 3
常温的粘和强度 (N/20mm)	2	0.3	5
加热后的粘和强度 (N/20mm)	0	0.2	4

测试条件：宽度 20mm，负载 2Kg。

### 实例 3

向 100 份聚合物(由固体含量为 40%的甲苯溶液转换而来)中加入 6 份异氰酸酯衍生的交联剂(NIPPON POLYURETHANE 公司制造的 Collonate L)、15 份二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯和 1 份  $\alpha$ -羟基环己基苯基酮，其中聚合物包括 100 份丙烯酸丁酯、5 份丙烯腈和 5 份丙烯酸共聚得到的共聚物，混合它们，以制得通过紫外固化可分离的胶粘剂。用涂布器将这种胶粘剂涂布于聚脂膜(50 微米)上，使干燥后的胶粘剂层的厚度是 10 微米，然后用热风干燥器在 130℃下干燥 3 分钟，得到所需要的载片。

### 实例 4

向 100 份聚合物(由固体含量为 40%的甲苯溶液转换而来)中加入 10 份异氰酸酯衍生的交联剂(NIPPON POLYURETHANE 公司制造的 Collonate L)、15 份二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯和 1 份  $\alpha$ -羟基环己基苯基酮，其中聚合物包括 100 份丙烯酸丁酯、5 份丙烯腈和 5 份丙烯酸共聚得到的共聚物，混合它们，制得通过紫外固化可分离的胶粘剂。用涂布器将这种胶粘剂涂布于聚脂膜(50 微米)，使干燥后的胶粘剂层的厚度是 10 微米，然后用热风干燥器在 130℃下干燥 3 分钟，得到所需要的载片。

### 实例 5

向 100 份聚合物(由固体含量为 40%的甲苯溶液转换而来)中加入 8 份异氰酸酯衍生的交联剂(NIPPON POLYURETHANE 公司制造的 Collonate L)、15 份二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯和 1 份  $\alpha$ -羟基环己基苯基酮, 其中聚合物包括 100 份丙烯酸丁酯、5 份丙烯腈和 5 份丙烯酸共聚得到的共聚物, 混合它们, 以制得通过紫外固化可分离的胶粘剂。用涂布器将这种胶粘剂涂布于聚脂膜(50 微米), 使干燥后的胶粘剂层的厚度是 10 微米, 然后用热风干燥器在 130℃下干燥 3 分钟, 得到所需要的载片。

#### 比较例 4

向 100 份聚合物(由固体含量为 40%的甲苯溶液转换而来)中加入 15 份异氰酸酯衍生的交联剂(NIPPON POLYURETHANE 公司制造的 Collonate L), 其中聚合物包括 100 份丙烯酸丁酯、5 份丙烯腈和 5 份丙烯酸共聚得到的共聚物, 混合它们, 以制得胶粘剂。用涂布器将这种胶粘剂涂布于聚脂膜(50 微米), 使干燥后的胶粘剂层的厚度是 10 微米, 然后用热风干燥器在 130℃下干燥 3 分钟, 得到所需要的载片。

#### 比较例 5

向 100 份聚合物(由固体含量为 40%的甲苯溶液转换而来)中加入 1 份异氰酸酯衍生的交联剂(NIPPON POLYURETHANE 公司制造的 Collonate L), 其中聚合物包括 100 份丙烯酸丁酯、5 份丙烯腈和 5 份丙烯酸共聚得到的共聚物, 混合它们, 以制得胶粘剂。用涂布器将这种胶粘剂涂布于聚脂膜(50 微米), 使干燥后的胶粘剂层的厚度是 10 微米, 然后用热风干燥器在 130℃下干燥 3 分钟, 得到所需要的载片。

#### (粘和强度测试)

测试上述实例或比较例所得载片在常温(23℃)下紫外辐射前的粘和强度(N/20mm)和紫外辐射后的粘和强度(N/20mm)。所述粘和强度表示对不锈钢板(SUS 304BA)的粘和强度。所述紫外辐射后的粘和强度表示载片粘在不锈钢板上之后再用高压汞灯(40W/cm)从 15cm 远紫外

辐射 20 秒后的粘和强度。结果如表 3 所示。

表 3

	实例 3	实例 4	实例 5	比较例 4	比较例 5
辐射前的粘和强度 (N/20mm)	2.0	0.5	1.0	0.5	5.0
辐射后的粘和强度 (N/20mm)	0.1	0	0.05	0.5	5.0

测试条件：宽度 20mm，负载 2Kg。

#### 例 1 和比较例 1(制造未加工陶瓷片及其层压体)

在所述举例或比较例所得的载片上，采用丝网印刷方法，按照预定图案的形状加给导电糊，并在通过加热可分离的胶粘剂层中的热可膨胀的微细颗粒不会膨胀的温度(70℃)下使之被加热且被干燥。用涂布器将包括钛酸钡和作为粘合剂的丙烯酸衍生的树脂的陶瓷浆料涂布在所得的载片上，然后干燥，制得厚度 3 微米的未加工陶瓷片。用手动辊将所得的未加工陶瓷片粘结在作为基片的未加工陶瓷片上(厚度 30 微米)，所述陶瓷片是用上述陶瓷浆料(钛酸钡和作为粘合剂的丙烯酸衍生的树脂)单独形成的。然后在用热密封机械(热压机)以  $5 \times 10^5 \text{Pa}$  的压力在 130℃ 下按压 20 秒使所得的片粘结以完成未加工陶瓷片层压的同时，除去因加热发泡而分离的载片。再重复同样的方法，使 10 层未加工陶瓷片被叠层。对所得的未加工陶瓷片层压体进行以下评估。结果如表 4 所示。

(电极移位)

切割所得的未加工陶瓷片层压体，确认内电极图案的尺寸是否发生任何移位。

(层压性能：可分离性能)

在层压未加工陶瓷片时，评估是否没有任何失误地实现载片的分离。

表 4

	例 1	比较例 1
电极移位	无移位	无移位
层压性能	好	层压困难

### 例 2 及比较例 2 和 3(制造未加工陶瓷片和其层压体)

在举例或比较实施例所获得的载片上，采用丝网印刷方法，按照预定图案的形状加给导电糊，在 90℃下使之被加热并被干燥。利用涂布器将包括钛酸钡和作为粘合剂的丙烯酸衍生的树脂的陶瓷浆料涂布在所得载片上，然后在 70℃下干燥，制成厚度 3 微米的未加工陶瓷片。用手动辊将所得的未加工陶瓷片粘结在作为基片的未加工陶瓷片上(厚度 30 微米)，所述陶瓷片是采用上述陶瓷浆料(钛酸钡和作为粘合剂的丙烯酸衍生的树脂)单独形成的。继而在用热密封机械(热压机)以  $5 \times 10^5 \text{Pa}$  的压力在 130℃下按压 20 秒使所得的片实现粘结以完成未加工陶瓷片层压的同时，加热除去载片。再重复同样的方法，叠层 10 层未加工陶瓷片。对所得的未加工陶瓷片层压体进行如上所述同样的电极移位、层压性能：可分离性能评估。结果如表 5 所示。

表 5

	例 2	比较例 2	比较例 3
电极移位	无移位	不能检查	不能检查
层压性能	好	层压困难	层压困难

在上述各比较例中，未加工陶瓷片不能与载片分离，因此不能检查电极移位。

### 例 3-5 及比较例 4 和 5(制造未加工陶瓷片和其层压体)

在举例或比较例所得的载片上，采用丝网印刷方法，按照预定图案的形状加给导电糊，在 90℃下使之被加热并被干燥 1 分钟。利用涂

布器将包括钛酸钡和作为粘合剂的丙烯酸衍生的树脂的陶瓷浆料涂布在所得的载片上，然后在 70℃ 下干燥，制成厚度 3 微米的未加工陶瓷片。用手动辊将所得的未加工陶瓷片粘结在作为基片的未加工陶瓷片上(厚度 30 微米)，所述陶瓷片是采用上述陶瓷浆料(钛酸钡和作为粘合剂的丙烯酸衍生的树脂)单独形成的。继而用层压机粘结，将未加工陶瓷片层压。利用高压汞灯(40W/cm)从 15cm 远紫外辐射 20 秒钟，得到层压体，然后除去载片。再重复同样的方法，叠层 10 层未加工陶瓷片。对所得的未加工陶瓷片层压体进行如上所述同样的电极移位、层压性能：可分离性能评估。结果如表 6 所示。

表 6

	例 3	例 4	例 5	比较例 4	比较例 5
电极移位	无移位	无移位	无移位	不能检查	不能检查
层压性能	好	好	好	层压困难	层压困难

在上述比较例中，未加工陶瓷片不能与载片分离，因此不能检查电极移位。

# 说明书附图



图 1

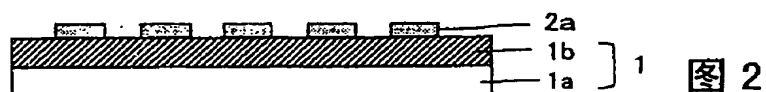


图 2

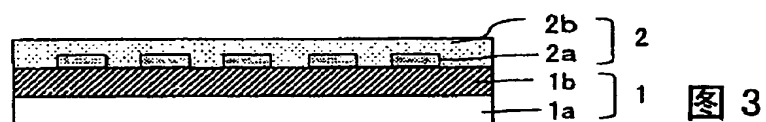
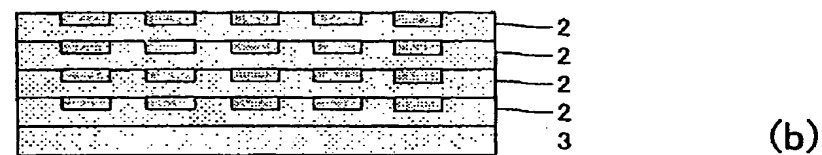


图 3



图 4(a)



(b)

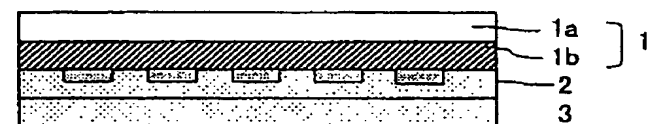
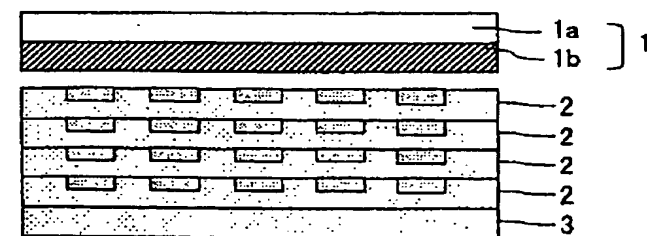


图 5(a)



(b)



(c)